

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-031555

(43)Date of publication of application : 18.02.1985

(51)Int.Cl.

C08L 33/04

C08K 3/24

C08K 3/32

C08K 3/38

(21)Application number : 58-138787

(71)Applicant : TSUCHIDA HIDETOSHI

(22)Date of filing : 29.07.1983

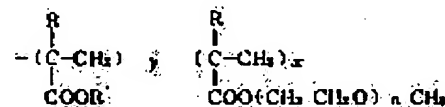
(72)Inventor : SHIGEHARA JUNKO
TSUCHIDA HIDETOSHI
KOBAYASHI NORIHISA

(54) HYBRID ION CONDUCTOR COMPOSED OF OXYETHYLENE (METH) ACRYLATE POLYMER AND INORGANIC LITHIUM SALT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a compsn. capable of forming a highly ion-conductive film with good film-formability, by mixing a specified (meth)acrylate (co)polymer with an inorg. lithium salt.

CONSTITUTION: A (meth)acrylate (co)polymer having an MW of 10,000W500,000 and the formula [wherein R is H, CH₃; R' is a 1W6C alkyl; n is 5W20; x is 100W50% (x+y=100%)] is mixed with at least one inorg. lithium salt selected from LiClO₄, LiBF₄ and LiPF₆ in a molar ratio of 99/1W50/50.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-31555

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)2月18日

C 08 L 33/04
C 08 K 3/24
3/32
3/38

7142-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 オキシエチレン(メタ)アクリレートポリマーと無機リチウム塩より成るハイブリッド系イオン伝導体

⑯ 特 願 昭58-138787

⑰ 出 願 昭58(1983)7月29日

⑱ 発 明 者 重 原 淳 孝 東京都杉並区高円寺南5丁目30番12号
⑱ 発 明 者 土 田 英 俊 東京都練馬区関町1丁目141番地
⑱ 発 明 者 小 林 範 久 東京都新宿区百人町3丁目18番10号 相馬方
⑲ 出 願 人 土 田 英 俊 東京都練馬区関町1丁目141番地
⑳ 代 理 人 弁理士 鈴 江 武 彦 外2名

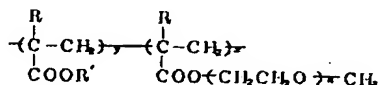
明 細 書

1. 発明の名称

オキシエチレン(メタ)アクリレートポリマーと無機リチウム塩より成るハイブリッド系イオン伝導体

2. 特許請求の範囲

一般式

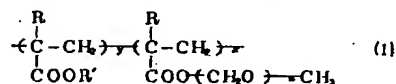


[ここにRはHまたはCH₃, R'は炭素数1~6のアルキル基、nは5~20の整数、xは100~50%, x+y=100%]

で示されるポリマーと、LiClO₄またはLiBF₄またはLiPF₆の中から選ばれる無機リチウム塩とを、99/1~50/50の重量比で混合して成るハイブリッド系イオン伝導体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式(1)で示される側鎖にオリゴエチレンオキシドを有する(メタ)アクリレート系(共)重合体と、LiClO₄またはLiBF₄(またはLiPF₆)の中から選ばれる無機リチウム塩とを、99/1~50/50の重量比で混合して成る親規なハイブリッド系イオン伝導体に関する。



[ここにRはHまたはCH₃, R'は炭素数1~6のアルキル基、nは5~20の整数、xは100~50%, x+y=100%]

高分子-無機リチウム塩ハイブリッドイオン伝導体は、高いイオン伝導性を保持しながら良好な成形性が得られるよう発案されたものであり、特にエレクトロニクス用部材としての用途から考え、薄膜化可能ながことが重要な問題となる。高分子量のポリエチレンオキシドに、所定量のLiClO₄を分散した固体電解質[

J. E. Westonら, Solid State Ionics, 2, 347(1981)]などの報告があるが、これらはいずれも可とう性に乏しい上、伝導度は $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ S/cm}$ に止まる。

本発明のハイブリッド系固体イオン伝導体は側鎖にガラス転移点の非常に低いオリゴエチレンオキシドをリチウムイオンとの相互作用基として持ち、成膜性保持のため(メタ)アクリレート系主鎖を有する式(1)の構成のポリマーと、無機リチウム塩とのハイブリッドであるため、高いイオン伝導度と良好な膜形成能を兼ね備えているところに特徴がある。

式(1)において、(メタ)アクリレートアルキルエステル共重合単位は、成膜性変化のため導入されたものであり、 $y=0\%$ であっても良く、また膜を固くするにはRに長鎖のアルキルを用いて、 y を50%に近くすれば良い。R=H, CH_3 で相違はほとんど無いが、R= CH_3 の方が若干固い膜が得られる。

本発明で得られる無機リチウム塩は、 LiClO_4

、 LiBF_4 、 LiPF_6 の中から選ばれ、大巾な相違は無いが、式(1)のポリマーとの相溶性およびハイブリッドのイオン伝導性から鑑み、 LiClO_4 と LiPF_6 が LiBF_4 に優れる。

本発明のハイブリッド系固体イオン伝導体は式(1)のポリマーと既述のリチウム塩を、テトラヒドロフラン、メタノール、アセトンなどに均一溶解してキャスト成膜するか、Rが炭素数2以下のアルキル基であつて $y=15\%$ 以下であれば、ポリマーと無機リチウム塩を 200°C 程度に加熱、均一混合して、溶融キャストが可能であり、また加圧および/または加熱成形が可能である。但し、 LiClO_4 を用いるときは爆発の危険があるので、 80°C 以上には加熱できない。また、あらかじめ式(1)に相当する単量体の混合物と無機リチウム塩を混練しておき、不活性雰囲気下に加熱すれば自然重合が起こり、目的のハイブリッド系固体イオン伝導体を得られる。

式(1)のポリマーと無機リチウム塩の混合比

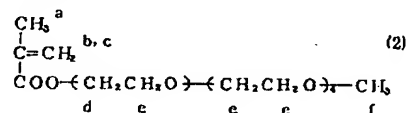
は、99/1~50/50の重量比であれば所定の性能を発揮するが、無機リチウム塩の割合を増加するとゆるやかにイオン伝導度は増加するので、なるべく50/50に近づけるのが好ましい。但しこの範囲を超えて無機リチウム塩量を増加すると微結晶生成により膜がもろくなる。

次に実施例により本発明のハイブリッド系固体イオン伝導体を説明するが、それに先立ち式(1)のポリマー及びそれに相当する Σ 単位部分の単量体の合成を実施例に示す。

実験例 1.

分子量250($n \approx 5$)の片末端メチルエーテルオリゴエチレンオキシド20gを、無水THF 200mlに溶解し、沸点還流下に金属リチウム5gを加えた。1日反応後、過剰の金属リチウムを除去し 0°C に冷却しながらメタアクリル酸クロリド10gをTHF 50mlで希釈した溶液を滴下し、 0°C にて2時間、常温で5時間反応させた。100ml程度に減圧設備して、直径10mm長さ30mmの塩基性

アルミナカラム中を、 CHCl_3 にて展開して過剰のメタアクリル酸クロリドと副生した LiCl を除去し片末端メチルエーテルオリゴエチレンオキシドメタクリレートの CHCl_3 溶液を得た。この溶液少量を分取して分析した結果、収量は約22gであり核磁気共鳴より



が認められることから式(2)の構造を確認した。

実験例 2.~5

実験例1と全く同様に、但し分子量350、($n \approx 8$) (実験例2)、550($n \approx 13$) (実験例3)、750($n \approx 17$) (実験例4)、900($n \approx 20$) (実験例5)の片末端メチルエーテルオリゴエチレンオキシド20gずつを用いて、該当するメタクリレートモノマーを得た。収量はそれぞれ21g、20g、19g、19gであり、eプロトン比が異なる他は、

実験例1と同様の核磁気共鳴スペクトルを与えた。

実験例6～10

実験例1～6と同様に、但しアクリル酸クロリドを用い、分子量250(実験例6)、350(実験例7)、550(実験例8)、750(実験例9)、900(実験例10)の片末端メチルエーテルオリゴエチレンオキシド20φずつを用いて該当するアクリレートモノマー21φ、20φ、19.5φ、19φ、18.7φを得た。実験例1～5と比較して、式(2)におけるαプロトンの消失のほかは、同様の核磁気共鳴スペクトルを与えた。

実験例11～20

実験例1～10にて得たモノマー溶液からCHCl₃を留去し、そのまま、あるいはモノマーとともに第一表に示すモノマー仕込で、脱気下に12時間60°Cにて重合し、生成物を水溶液中に透析した後、減圧乾固して相当する共重合体を第一表の通りに得た。

重合体中の α 多〔式(1)参照〕は、核磁気共鳴法によって求めた。

第一表

実験例	仕 込				重合体中のモル%		
	モノマー(1)	モノマー(2)	AIBN	THF	重合体収率(%)	モノマー(1)単位	モノマー(2)単位
11	実験例(1) 10mmol	なし	0.1mmol	20ml	95	100	0
12	実験例(2) 10mmol	1,1,1-トリクロロエタン 5mmol	"	"	85	63	37
13	実験例(3) 10mmol	1,1,1-トリクロロエタン 5mmol	"	"	72	74	26
14	実験例(4) 15mmol	1,1,1-トリクロロエタン 5mmol	"	30ml	83	77	23
15	実験例(5) 10mmol	なし	"	20ml	93	100	0
16	実験例(6) 20mmol	なし	0.2mmol	40ml	98	100	0
17	実験例(7) 15mmol	1,1,1-トリクロロエタン 5mmol	"	20ml	88	79	21
18	実験例(8) 10mmol	なし	0.1mmol	20ml	97	100	0
19	実験例(9) 15mmol	1,1,1-トリクロロエタン 5mmol	0.2mmol	30ml	85	71	29
20	実験例(10) 10mmol	1,1,1-トリクロロエタン 10mmol	0.2mmol	20ml	95	55	45

第二表

実験例	モノマー	無機リチウム塩	THF	膜厚 (μm)	イオン伝導度 (S/cm)
1	実験例(1) 2φ	LiClO ₄ 0.5φ	5	0.13	6.5×10 ⁻⁸
2	実験例(2) 3φ	LiBF ₄ 0.03φ	10	0.18	2.7×10 ⁻⁶
3	実験例(3) 2φ	LiPF ₆ 1.0φ	15	0.11	1.4×10 ⁻⁵
4	実験例(4) 1φ	LiPF ₆ 1.0φ	20	0.13	1.3×10 ⁻⁵
5	実験例(5) 2φ	LiClO ₄ 1.0φ	20	0.16	1.3×10 ⁻⁵
6	実験例(6) 1φ	LiBF ₄ 1.0φ	20	0.15	1.2×10 ⁻⁵
7	実験例(7) 1φ	LiClO ₄ 0.01φ	10	0.15	4.9×10 ⁻⁶
8	実験例(8) 2φ	LiPF ₆ 0.1φ	10	0.18	9.7×10 ⁻⁶
9	実験例(9) 2φ	LiPF ₆ 0.5φ	10	0.12	1.1×10 ⁻⁵
10	実験例(10) 2φ	LiPF ₆ 1.0φ	20	0.11	8.6×10 ⁻⁶

実験例11～20

実験例11～20のポリマーを、第三表に示す通り無機リチウム塩とTHF中またはメタノール中に混合し、テフロン板上に展開して溶媒をゆっくりに蒸発させた後、60°Cにて減圧乾固し、実験例1～10と同様にイオン伝導度を測定して第三表に示した。

実験例1～10

実験例1～10のモノマーCHCl₃溶液を減圧留去してTHF溶媒に変え、無機リチウム塩と第二表に示す割合で混合し、テフロン板上に展開してTHFを蒸発させ、減圧下に12時間、60°Cで12時間静置して重合した。得られた薄膜のイオン伝導度は、グラファイト/膜/グラファイトのセル構成で、100～2万Hzの交流電圧印加による電流を測定して複素インピーダンスプロットを行い、決定した。結果を第二表にまとめた。

第三表

実施例	ポリマー	無機リチウム塩	割合 (%)	膜厚 (μ)	イオン伝導度 (S/cm)		
11	実施例11	20F	LiClO ₄ 1.0F	THF 5.0	0.11	1.1×10 ⁻⁵	
12	"	12	10F	LiPF ₆ 0.01F	THF 4.0	0.16	6.6×10 ⁻⁵
13	"	13	20F	LiPF ₆ 0.05F	THF 5.0	0.21	8.4×10 ⁻⁵
14	"	14	10F	LiPF ₆ 0.5F	"	0.11	9.2×10 ⁻⁵
15	"	15	10F	LiClO ₄ 0.3F	"	0.13	1.3×10 ⁻⁵
16	"	16	20F	LiPF ₆ 1.0F	THF 10.0	0.17	9.7×10 ⁻⁵
17	"	17	20F	LiPF ₆ 1.0F	"	0.17	1.3×10 ⁻⁵
18	"	18	20F	LiClO ₄ 1.0F	THF 10.0	0.16	1.4×10 ⁻⁵
19	"	19	20F	LiClO ₄ 1.0F	THF 10.0	0.13	1.3×10 ⁻⁵
20	"	20	10F	LiPF ₆ 0.2F	THF 5.0	0.12	7.6×10 ⁻⁵

実施例 21~26

実験例 11、13、15、16~18 のポリマーに所定量の LiPF₆ を加えて、真空下に 200°C 程度に加熱して混練し、テフロン板上に溶融キャストした。冷却後、実験例 1~10 と同様にイオン伝導度を測定し、第四表に示した。

第四表

実施例	ポリマー	LiPF ₆ (F)	加熱条件 (℃)	膜厚 (μm)	イオン伝導度 (S/cm)		
21	実験例 11	20F	0.5	220	1.2	7.6×10^{-5}	
22	"	13	20F	1.0	260	1.3	1.2×10^{-5}
23	"	15	40F	1.0	220	0.8	8.4×10^{-5}
24	"	16	50F	1.0	200	2.1	6.3×10^{-5}
25	"	17	30F	1.0	240	1.5	1.3×10^{-5}
26	"	18	40F	1.0	260	1.8	9.5×10^{-5}

実施例 27~32

実施例 21~26 のハイブリッドを、キャストせずにそのまま冷却して不定形固体とした。これを適当に細片状とし、約 5 kg/cm² の圧力をかけながら 60°C に加熱して成膜し、イオン伝導度を実施例 1~10 と同様に測定して第五表に示した。

手続補正書 (自発)

昭和 59 年 3 月 5 日

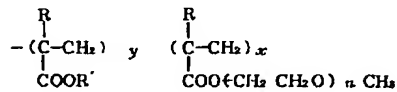
特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示 昭和 58 年特許願第 138787 号
2. 発明の名称 オキシエチレン(メタ)アクリレートポリマーと無機リチウム塩より成るハイブリッド系イオン伝導体
3. 補正をする者 事件との関係 出願人
東京都練馬区関町 1 丁目 141 番地
土 田 英 俊
4. 補正命令の日付 昭和 58 年 11 月 8 日
5. 補正の対象
 - (1) 明細書の特許請求の範囲
 - (2) 明細書の「発明の詳細な説明」
 - (8) 明細書の「実験例 1」
 - (4) 明細書の「実験例 1-6」
 - (5) 明細書の「実験例 1-10」
6. 補正の内容
 - (1) 明細書の第 1 頁、特許請求の範囲を、別紙の通り訂正する(訂正箇所以下線を付した)。

- (2) 明細書第 4 頁、下から 2 行目と 1 行目の間に、「なお、ここで用いられる当該ポリマーまたは自然重合で得られるハイブリッド中のポリマーは、分子量 1 万から 50 万の範囲にある。」を挿入する。
- (3) 明細書第 6 頁、構造式(2)の次の 1 行削除、代りに「a : 20 (3H)、b、c : 5.5、6.1 (2H)、d : 4.2 (2H)、e : 2.6 (1.8H)、f : 3.8 (3H) ppm (CDC l_α 中) が認められることから、式(2)の構造を確認した。」を挿入する。
- (4) 明細書第 8 頁、第 1 表の下に次の文を挿入する。「なお、これら(共)重合体の分子量は光散乱法より、それぞれ 15000 (実験例 11)、22000 (12)、13000 (13)、10100 (14)、35000 (15)、78000 (16)、170000 (17)、495000 (18)、32000 (19)、43000 (20) であった。」
- (5) 明細書第 9 頁、最終行の次に、次の文を挿入する。「なお、得られた膜の一部を水に溶解、透析を二日間行つてポリマーのみの溶液を得、光散乱法より分子量を求めたところ、それぞれ 18000 (実験例 1)、23000 (2)、26000 (3)、34000 (4)、17000 (5)、88000 (6)、71000 (7)、122000 (8)、65000 (9)、44000 (10) であった。」

特許請求の範囲

一般式



(ここにRはHまたはCH₃、R'は炭素数1～6のアルキル基、
nは5～20の整数、xは100～50%、x+y=100%、
分子量は1万～50万)
で示されるポリマーと、LiClO₄またはLiBF₄またはLiPF₆
の中から選ばれる無機リチウム塩とを、99/1～50/50
の重量比で混合して成るハイブリッド系イオン伝導体。

手続補正

昭和 年 59.10.26 日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

特願昭58-138787号

2. 発明の名称

オキシエチレン(メタ)アクリレートポリ
マーと無機リチウム塩より成るハイブリ
ッド系イオン伝導体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

土田 英俊

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門1丁目

28番5号第17ビル

〒105 電話03(502)3181

氏名(5847) 代理人 鈴江 武彦



5. 自発補正

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

(1) 明細書第4頁14～15行目にある「00
で・・・できない」を「加熱温度に注意する必要
がある」と訂正する。

(2) 明細書第5頁6行目にある「もうくな
る。」の次に「なお、本発明のイオン伝導体は、
固体電解質として、電解コンデンサー、電池、エ
レクトロクロニック表示装置等に組込むことがで
きる。また、非荷電性材料としても使用でき
る。」を挿入する。